



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002208596 A**(43) Date of publication of application: **26.07.02**

(51) Int. Cl.

H01L 21/322
C30B 29/06(21) Application number: **2001001298**(22) Date of filing: **09.01.01**(71) Applicant: **TOSHIBA CERAMICS CO LTD**(72) Inventor:
TAKEDA RYUJI
TAKAMORI YASUTOSHI
MINAMI TOSHIRO(54) **SILICON SINGLE CRYSTAL WAFER**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silicon single crystal wafer which well displays the gettering effect by avoiding the abuses of the conventional IG method, contains little impurity or crystal strain on the surface layer at the device forming side and has gettering sites compactly existing in the wafer interior, without deteriorating various characteristics

such as intensity characteristic, electric resistance characteristics, etc.

SOLUTION: The silicon single crystal wafer contains a dopant at a concentration of 1.0×10^{12} atoms/cm³ or more with an oxygen concentration of 0.5×10^{18} atoms/cm³ or more and has a crystal lattice strain of 1×10^{-9} to 2×10^{-5} (atomic unit).

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

JP 2002-208596

Partial English Translation

[Claim 1] A silicon single crystal wafer comprising:
oxygen concentration of more than 0.5×10^{18}
atoms/cm³;

dopant at a concentration of more than 1.0×10^{12}
atoms/cm³, and;

crystal lattice strain at a range of 1×10^{-9} to 2×10^{-5} (atomic unit).

[Claim 2] The silicon single crystal wafer according to claim 1, wherein said dopant is constructed from at least one material which is elected from boron, phosphorus, antimony, arsenic, tin, germanium, carbon, and nitrogen.

[Claim 3] The silicon single crystal wafer according to claim 1 or 2, wherein said dopant has a concentration at a range of 1.0×10^{12} to 2.0×10^{18} atoms/cm³.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-208596
(P2002-208596A)

(43) 公開日 平成14年7月26日 (2002.7.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	チーマコード* (参考)
H 0 1 L 21/322		H 0 1 L 21/322	Y 4 G 0 7 7
			G
			R
C 3 0 B 29/06		C 3 0 B 29/06	A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-1298 (P2001-1298)

(22) 出願日 平成13年1月9日 (2001.1.9)

(71) 出願人 000221122

東芝セラミックス株式会社
東京都新宿区西新宿七丁目5番25号

(72) 発明者 竹田 隆二

新潟県北蒲原郡聖籠町東港6丁目861番5号
新潟東芝セラミックス株式会社内

(72) 発明者 高森 康利

新潟県北蒲原郡聖籠町東港6丁目861番5号
新潟東芝セラミックス株式会社内

(74) 代理人 100101878

弁理士 木下 茂

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン単結晶ウエハ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 従来の I G 法による弊害が回避され、ゲッターリング効果を良好に発揮できるシリコン単結晶ウエハを提供すること、デバイス形成側面の表層には不純物や結晶歪みがほとんど存在せず、しかも強度特性、電気抵抗特性等の諸特性を損なうことなくウエハ内部（バルク）にゲッターリングサイトが密に存在するシリコン単結晶ウエハを提供すること。

【解決手段】 シリコン単結晶ウエハは、酸素濃度が $0.5 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ 以上で、ドーパントを $1.0 \times 10^{12} \text{atoms/cm}^3$ 以上の濃度で含み、結晶格子歪みが $1 \times 10^{-9} \sim 2 \times 10^{-5}$ (原子単位) の範囲にある。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素濃度が $0.5 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ 以上で、ドーパントを $1.0 \times 10^{12} \text{atoms/cm}^3$ 以上の濃度で含み、結晶格子歪みが $1 \times 10^{-9} \sim 2 \times 10^{-5}$ （原子単位）の範囲であることを特徴とするシリコン単結晶ウエハ。

【請求項2】 前記ドーパントがホウ素、リン、アンチモン、ヒ素、スズ、ゲルマニウム、炭素、窒素から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項1記載のシリコン単結晶ウエハ。

【請求項3】 前記ドーパントの濃度が $1.0 \times 10^{12} \sim 2.0 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ の範囲内にあることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のシリコン単結晶ウエハ。

【請求項4】 前記ドーパントが窒素であり、濃度が $1.0 \times 10^{12} \sim 1.0 \times 10^{14} \text{atoms/cm}^3$ の範囲にあることを特徴とする請求項3に記載のシリコン単結晶ウエハ。

【請求項5】 酸素濃度が $0.5 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ 以上で、ホウ素、リン、アンチモン、ヒ素、スズ、ゲルマニウム、炭素から選ばれた少なくとも一種のドーパントを $1.0 \times 10^{13} \sim 2.0 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ の濃度範囲で含有したシリコン単結晶に、窒素を $1.0 \times 10^{13} \sim 2.0 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ の濃度範囲でドーブし、更に、還元性ガスまたは不活性ガス、あるいは両者の混合ガス雰囲気下、 1000°C 以上で高温処理し、表面の窒素濃度を $1.0 \times 10^{13} \text{atoms/cm}^3$ 以下、結晶格子歪みを該表面から $20 \mu\text{m}$ の深さで 2×10^{-6} （原子単位）以下としたことを特徴とするシリコン単結晶ウエハ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体素子製造用の高品位なシリコン単結晶ウエハに関し、より詳細には、重金属等のゲッターリング性能に優れ、しかも結晶格子歪みが過大でないため、半導体素子形成用ウエハとしての諸特性に優れたシリコン単結晶ウエハ、および、バルク内部に比ベデバイスを形成する表層部の結晶歪みが小さく、かつその表面が清浄化されたシリコン単結晶ウエハに関する。

【0002】

【従来の技術】IC、LSI、ULSI等の集積回路製造プロセスにおける清浄化技術は、近年著しく進歩しているが、工程数の増加や新プロセスの導入等により、その処理工程途中におけるウエハの重金属汚染を避けることができないのが現状である。重金属等の不純物汚染に対しては、洗浄、その他の清浄化技術が重要であることはもちろんであるが、それを補うものとしてゲッターリング技術がある。

【0003】ゲッターリング技術は、汚染等によりウエハ中に進入した不純物金属をデバイスを形成するウエハの

素子活性領域以外の部分（例えば、ウエハのバルク内部や裏面側）に吸収捕獲（ゲッタ）することで、素子活性領域から不純物重金属を拡散除去してその清浄度を高め、重金属およびそれに起因する結晶欠陥によるデバイス特性への悪影響を低減する技術である。したがって、ゲッターリングウエハは重金属等の不純物を吸収捕獲するためのソース（ゲッターリングサイト）を備え、このゲッターリングサイトの種類によりイントリンシックゲッターリング（IG法）とエクストリンシックゲッターリング（EG法）とに分けられる。

【0004】エクストリンシックゲッターリング（EG法）は、ウエハの外部、例えば、ウエハの裏面に損傷や多結晶膜などを意図的に設け、その結果生ずる歪み場に重金属等の不純物を吸収して捕獲するものである。一方、イントリンシックゲッターリング（IG法）は、シリコンウエハの内部に分布された高密度の微小欠陥をゲッターリングサイトとするもので、チョクラスキー法（CZ法）で引き上げたシリコン単結晶ウエハの場合、その多くはウエハのバルク中に存在する酸素析出物であり、厳密には、その酸素析出物により発生する格子歪み場である。

【0005】即ち、CZ法で引き上げられたシリコン単結晶中には格子間酸素が過飽和に存在するが、この格子間酸素は熱処理工程中にSiと反応して SiO_2 となり析出する。この時、Siから SiO_2 への変態により約2倍体積膨張し、余分なSiは格子間Siとして放出され、転位や積層欠陥が結晶内に二次欠陥として形成される。このような酸素の析出物をBMD（Bulk Micro-Defect）と呼び、既に述べた通り、IG法ではこのBMDがゲッターリングサイトとなる。

【0006】IG法はEG法に比べてプロセス中でのゲッターリング能力の持続性が高いことが特徴とされ、最近では多く用いられるようになっている。しかし、当然のことながら、IG法では、ウエハの内部に酸素析出物（BMD）による格子歪み場をある程度以上確保する必要があるが、この格子歪みの内在は、それが過大であると、結晶的に強度低下を招来すると共にBMDは当然結晶欠陥発生源として働く。

【0007】また、BMDは少数キャリアの発生・再結合中心として働くため、もしBMDがデバイスを形成する表層中に導入されると接合リークの原因となる。BMDの種類や存在密度（分布状態）等は、結晶中に含まれている酸素以外の他の微量成分および結晶育成時に導入された析出核、BMD形成時の熱処理条件等に大きく影響されることも定性的に知られている。

【0008】したがって、IG法では、上記弊害を回避して、ゲッターリング効果を良好に発揮させるには、酸素濃度や他微量成分の存在量、分布状態等を適切にコントロールし、かつ、結晶熱履歴を正確に管理することが求められる。特に、最近では、デバイス形成工程での処理

が低温化される傾向にあり、不純物金属のゲッタリングサイトへの完全な取り込みが難しくなる傾向にあり、この点からもより厳密な条件設定、管理が求められている。一方、従来からCZ法では、主としてウエハの酸素析出物密度や抵抗値をコントロールする目的で、例えば、微量のホウ素、リン、アンチモン等をドーパントとしてドーブすることを行っている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】これらドーパントの添加量は前記IGウエハにおける内部歪み場の生成状態に影響を及ぼすものと考えられるが、意外なことに、従来、ドーパント量と結晶格子歪みの関係についてはあまり着目されず、少なくともそれらの定量的関係についてはほとんど解明がなされていなかった。上記のような事情もあり、従来は、IG法での上記弊害を回避し、良好なゲッタリング効果を有効に発揮させる適正条件の把握が充分になされているとは言い難かった。

【0010】本発明者らは、上記背景に基づき、良好なゲッタリング効果を得るための条件、特に、ドーパント量との関係に着目して鋭意検討した結果、結晶格子の歪み程度が特定範囲内にある時に、前記良好なゲッタリング効果が得られること、および、これにはドーパントを特定範囲濃度に制御することが重要であることを見出し、この知見に基づき本発明を完成するに至った。

【0011】本発明の第1の目的は、従来のIG法による弊害が回避され、ゲッタリング効果を良好に発揮できるシリコン単結晶ウエハを提供することにある。本発明の第2の目的は、デバイス形成側面の表層には不純物や結晶歪みがほとんど存在せず、しかも強度特性、電気抵抗特性等の諸特性を損なうことなくウエハ内部（バルク）にゲッタリングサイトが密に存在するシリコン単結晶ウエハを提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記技術的課題を解決するためになされた第1の本発明によれば、酸素濃度が $0.5 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ 以上で、ドーパントを $1.0 \times 10^{12} \text{atoms/cm}^3$ 以上の濃度で含み、結晶格子歪みが $1 \times 10^{-9} \sim 2 \times 10^{-5}$ （原子単位）の範囲であることを特徴とするシリコン単結晶ウエハが提供される。

【0013】ここで、前記ドーパントがホウ素、リン、アンチモン、ヒ素、スズ、ゲルマニウム、炭素、窒素から選ばれた少なくとも一種であることが望ましい。また、前記ドーパントの濃度が $1.0 \times 10^{12} \sim 2.0 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ の範囲内にあることが望ましい。更に、前記ドーパントが窒素であり、濃度が $1.0 \times 10^{12} \sim 1.0 \times 10^{14} \text{atoms/cm}^3$ の範囲にあることが望ましい。

【0014】上記技術的課題を解決するためになされた第2の本発明によれば、酸素濃度が $0.5 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ 以上で、ホウ素、リン、アンチモン、ヒ素、ス

ズ、ゲルマニウム、炭素から選ばれた少なくとも一種のドーパントを $1.0 \times 10^{13} \sim 2.0 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ の濃度範囲で含有したシリコン単結晶に、窒素を $1.0 \times 10^{13} \sim 2.0 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ の濃度範囲でドーブし、更に、還元性ガスまたは不活性ガス、あるいは両者の混合ガス雰囲気下、 1000°C 以上で高温処理し、表面の窒素濃度を $1.0 \times 10^{13} \text{atoms/cm}^3$ 以下、結晶格子歪みを該ウエハ表面から $20 \mu\text{m}$ の深さで 2×10^{-6} （原子単位）以下としたことを特徴とするシリコン単結晶ウエハが提供される。

【0015】ここで、前記高温処理における雰囲気ガスが、水素、窒素、アルゴン、ヘリウム、ネオンから選ばれた少なくとも一種であることが望ましい。また、前記高温処理温度が $1000 \sim 1350^\circ\text{C}$ であり、雰囲気ガスが水素ガスであることが望ましい。

【0016】第1の本発明にかかるシリコン単結晶ウエハは、シリコン単結晶ウエハの内部バルク部分の格子歪みが $1 \times 10^{-9} \sim 2 \times 10^{-5}$ （原子単位）の範囲であり、ドーパントを $1.0 \times 10^{12} \text{atoms/cm}^3$ 以上、好適には、 $1 \times 10^{12} \sim 2 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ の特定濃度範囲で含む点に構成上の特徴を有するものである。シリコン結晶中にドーパント入れると、シリコン（Si）の格子に圧縮や引張り応力が発生し、ドーブした元素の種類と量に対応して歪みが生ずる。後述する実施例からも明らかなように、CZ法シリコン単結晶ウエハで、ドーパントのドーブ量を上記特定範囲内に制御してウエハの内部バルクの格子歪みを上記範囲とした場合にのみウエハは良好なゲッタリング性能を有する。

【0017】そして上記の発明において、好適なドーパントは、ホウ素、リン、アンチモン、ヒ素、スズ、ゲルマニウム、炭素、窒素から選ばれた少なくとも一種である。特に、窒素は、酸素や他のドーパントに比べて当量当たりのSi結晶の歪み度合い（収縮係数）が絶対値として非常に大きく、しかも、高温での拡散速度が酸素に比べて速いため、熱処理時にウエハ表層から容易に外拡散し、更に、ドーブ量（濃度）を正確かつ容易に調節できる等の多くの利点があるため最も好適である。

【0018】また、第2の本発明にかかるシリコン単結晶ウエハは、窒素以外のドーパント、即ち、ホウ素、リン、アンチモン、ヒ素、スズ、ゲルマニウム、炭素から選ばれた少なくとも一種を $1.0 \times 10^{13} \sim 2.0 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ の濃度範囲でドーブしたシリコン単結晶に、更に、窒素を $1.0 \times 10^{13} \sim 2.0 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ の濃度範囲でドーブし、このウエハを、水素等の還元性ガス、窒素、アルゴン、ヘリウム、ネオン等の不活性ガス、または還元性ガスと不活性ガスの混合ガスの雰囲気下、 1000°C 以上、好ましくは $1000 \sim 1350^\circ\text{C}$ で高温処理し、表面の窒素濃度を $1.0 \times 10^{13} \text{atoms/cm}^3$ 以下、結晶格子歪みが該表面から $20 \mu\text{m}$ の深さで 2×10^{-6} （原子単位）以下とした点が構成上の

特徴である。このシリコン単結晶ウエハは、デバイスを形成する表層には不純物や結晶歪みがほとんどなく、バルクにはゲッターリングサイトが密に存在するIGウエハとして特に好適な態様のものである。

【0019】

【発明の実施の形態】以下に、第1、第2の本発明を図に基づいて、詳細に説明する。第1の本発明にかかるシリコン単結晶ウエハは、酸素濃度が、old ASTM試験規格で、 $0.5 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ 以上であり、ドーパントを $1.0 \times 10^{12} \text{atoms/cm}^3$ 以上の濃度で含み、かつ、結晶格子歪みが、原子単位で $1 \times 10^{-9} \sim 2 \times 10^{-5}$ の範囲にあるCZ法単結晶インゴットから製作されたものである。工業的に製造されるCZ法シリコン単結晶中の酸素濃度は、通常 $0.5 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ であるため、酸素濃度に関する限り特に制限されるものではない。

【0020】また、用いられるドーパントとしては、これも通常ドーパントとして使用されるものを特に限定されることなく使用することができ、ホウ素、リン、アンチモン、ヒ素、スズ、ゲルマニウム、炭素、窒素、及びこれらの2種以上の併用を例示することができる。これらの内でも本発明においては、特に窒素の使用が好ましいが、これについては後に詳細に述べる。

【0021】第1の本発明にかかるシリコン単結晶ウエハにおいては、ドーパントを $1.0 \times 10^{12} \text{atoms/cm}^3$ 以上、好ましくは $1 \times 10^{12} \sim 2 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ の濃度範囲内でドーピングし、これによりウエハ内部のバルクにおけるシリコン単結晶の格子歪みを $1 \times 10^{-9} \sim 2 \times 10^{-5}$ (原子単位) の範囲にコントロールする。

【0022】後記の実施例にも示したとおり、上記ドーパント、特に窒素を、本発明で規定した特定濃度範囲でドーピングし、ウエハのバルク単結晶の格子歪みを $1 \times 10^{-9} \sim 2 \times 10^{-5}$ (原子単位) の範囲としたものは、例えばNi等の重金汚染属に対して優れたゲッターリング能力を発揮する。一方、格子歪みが上記下限を下回るものは、ゲッターリング性能が乏しく、上限を上回るものは結晶的に強度が充分でなく(すべり転位等の結晶欠陥を生じやすい)、表層に形成したデバイスにも欠陥が残留しやすい等の欠点を有し、いずれの場合にも好ましくない。

【0023】次に、図1～3を参照しながら更に詳細に説明する。不純物を含まない純粋なシリコン単結晶(格子定数 5.43010 \AA)中にドーパントとして不純物元素を入れると、シリコン(Si)の格子に圧縮や引っ張り応力が発生する。この状態は、不純物を含まない純粋シリコン単結晶(完全結晶)と各種ドーパントを種々の濃度でドーピングしたシリコン単結晶(不完全結晶)との精密格子定数を夫々測定しこれらを比較することにより明瞭に知ることができる。

【0024】このような格子定数の精密測定には、例え

ば、X線回折法(ボンド法:bond法)を用いることができる。ボンド法は、シリコンなどのような完全結晶の絶対格子定数の計測に用いられる方法であって、図1は、この方法により求めた格子定数値を用いて作製された線図である。この図1は、酸素を含めた各種ドーパントのドーピング濃度(atoms/cm³)と夫々の場合のSiの精密格子定数(A)との関係を示している。なお、図1の格子定数は、X線波長 0.154 nm (ターゲット:Cu)、加速電圧 20 kV 、加速電流 30 mA 、の測定条件下に(400)反射を用いて回折強度が最大となる角度(ブラッグ角)から求めたものである。

【0025】ちなみに、ブラッグ角(θ_B)から、ドーパントを含む結晶の格子歪み(ϵ)を求めるには、まず、夫々の結晶について、ブラッグの式(1)を用いて格子面の面間隔(d)を求め、

$$2d \sin \theta_B = n\lambda \cdots (1)$$

面間隔(d)から夫々の格子定数を算出する。

【0026】そして、不純物を含まないシリコンの格子定数(a_0)とドーパントを含むシリコンの格子定数(a_i)から、次式(2)により格子歪み(ϵ)を求める。

$$\epsilon = (a_0 - a_i) / a_0 = \beta C \cdots (2)$$

なお、Cはドーパント濃度、 β は収縮係数と呼ばれる係数である。図1に示した各種ドーパントの各ドーピング濃度における夫々のシリコン結晶の精密格子定数から上記方法で各ドーピング結晶の各濃度での格子歪みを算出すると図3のようになる。図3において、格子歪みはマイナス(収縮)のものもプラス(膨張)のものも存在するが、線図では歪みを絶対値として表示している。

【0027】一方、後述の実施例に明瞭に示されているように、ドーパントを含むCZ法シリコン単結晶ウエハは、その内部バルク部分の結晶格子歪みが $1 \times 10^{-9} \sim 2 \times 10^{-5}$ 原子単位の範囲であるとき、良好なゲッターリング効果を示し、デバイス形成表層の状態も良好で、かつウエハ強度も低下しない。従って、図3から、ホウ素、リン、アンチモン、ヒ素、スズ、ゲルマニウム、炭素、窒素等のドーパント濃度は $1.0 \times 10^{12} \sim 2.0 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ の範囲内にあるのが好適であることが判る。

【0028】次に、本発明において特に好適なドーパントとして挙げるのできる窒素について述べる。図1、図3に示されているように、ドーパントとして窒素は、濃度が 1×10^{12} から $1 \times 10^{14} \text{atoms/cm}^3$ の低濃度範囲で酸素、炭素、ホウ素等の他種ドーパントと同等の格子歪みを示す。また、窒素は酸素と同様シリコンの格子定数を大きくする方向(膨張)に作用する。通常、例えば、炭素やホウ素などシリコン(Si)より原子番号の小さい元素は、共有結合半径が小さく、格子定数を小さくする。一方、アンチモン(Sb)やスズ(Sn)のような大きい原子番号の元素は、共有結合半径が大き

く格子間隔を押し広げる。これら元素はいずれも、シリコン単結晶の置換位置に入り、結合する。

【0029】一方、酸素に注目してみると、原子半径がシリコンよりも小さいにもかかわらず、シリコンの格子定数を大きくする作用をしている（図1、図2参照）。また、酸素はシリコン単結晶中で格子間位置に、格子間酸素として単原子でない状態で存在していることが知られている。ここで、窒素について見ると、共有半径が異常に大きくなり（図2参照）、置換位置にあるとは考えられない。つまり、窒素は酸素同様シリコン単結晶中では格子間位置に存在し、単原子でない状態で存在すると結論付けられる。従って、窒素は、ドーパントの結晶格子歪み生成のメカニズムにおいては酸素とほぼ同様に挙動し、しかも、その効果は酸素に比較して大きい（共有結合半径が、酸素1.48に対して窒素は1.87、図2参照）。

【0030】窒素ドーパントの場合、ドーパント濃度を他のドーパントに比べて4桁以上低くしてもほぼ同等の結晶格子歪みを発現させることができる。即ち、ウエハに前記 $1 \times 10^{-9} \sim 2 \times 10^{-5}$ 原子単位の結晶格子歪みを生じさせるには、ドーブ濃度が、 $1.0 \times 10^{12} \sim 1.0 \times 10^{14} \text{atoms/cm}^3$ の低濃度で足りる。そのため、ドーパント等の不純物元素が多く混入することによるウエハの素子形成性能障害を回避でき好適である。

【0031】次に、第2の本発明にかかるシリコン単結晶ウエハについて述べる。このシリコン単結晶ウエハは、窒素とそれ以外のドーパントを共に夫々特定濃度範囲でドーブしたチョクラルスキー法（CZ法）シリコン単結晶を、更に、還元性ガス、不活性ガス等の雰囲気下、 1000°C 以上で高温処理し、表面の窒素濃度を $1.0 \times 10^{13} \text{atoms/cm}^3$ 以下、結晶格子歪みを表面から $20 \mu\text{m}$ の深さで 2×10^{-6} （原子単位）以下としたものである。窒素やその他のドーパントが該シリコン単結晶ウエハの内部バルク部分で奏する結晶格子歪み生成のメカニズムは、前記第1の発明のウエハで述べたのと同様である。

【0032】この本発明にかかるウエハでは、窒素がドーピングされた後に、該ウエハは水素等の還元性ガス、または、窒素、アルゴン、ヘリウム、ネオン等の不活性ガス、あるいはこれらのガスの二種以上の混合ガスの雰囲気下で 1000°C 以上、より好ましくは、 $1000 \sim 1350^\circ\text{C}$ の温度で、通常0.1～4時間、高温処理される。この時、シリコン単結晶ウエハ中の窒素はシリコン単結晶ウエハの表面から外へ拡散する。酸素も同様に拡散するが、窒素の拡散係数は酸素の拡散係数に比べて3桁程度大きく、同一条件では窒素は酸素よりずっと速く拡散する。その結果シリコン単結晶ウエハの表層部の窒素濃度は低下する。

【0033】図4に、上記窒素ドーブされたシリコン単結晶ウエハを水素雰囲気中で、 1200°C 、1時間処理

した時の表面から深さ方向の残留窒素濃度の分布を線図として示す。このように、例えば、熱処理前のウエハ中の窒素濃度が $1 \times 10^{15} \text{atoms/cm}^3$ 程度であった場合、上記水素アニール処理後の表層窒素濃度は分析検出限界（SIMS（二次イオン質量分析法）法では、約 $1 \times 10^{13} \text{atoms/cm}^3$ 以下）以下となる。

【0034】また、この時のウエハの深さ方向結晶格子歪み分布は、これも図4に線図として示したように、窒素等の不純物濃度に対応して増加あるいは減少し、表面から表層を経て内部バルクに行くに従い格子歪みの程度が増加する。このように第2の本発明にかかるシリコン単結晶ウエハは、デバイスを形成するウエハの表層（素子活性領域層）がほぼ無欠陥層で、しかも、内部バルクには適正な密度のゲッタリングサイトが形成されるので半導体製造用のシリコン単結晶ウエハとして極めて好適である。

【0035】

【実施例】「実施例1」ホウ素を $1.34 \times 10^{15} \text{atom s/cm}^3$ の濃度でドーブした直径 200mm のCZ<100>シリコン単結晶ウエハ（比較例品1）、前記と同じCZウエハを、水素雰囲気中、 1200°C で1時間アニーリング熱処理したHiウエハ（比較例品2）、ドーパント（ホウ素）濃度が $1.34 \times 10^{15} \text{atoms/cm}^3$ のCZウエハに、窒素を $4 \times 10^{13} \text{atoms/cm}^3$ の濃度で更にドーブし、これを水素雰囲気中、 1200°C で1時間アニーリング熱処理したウエハ（本発明品）をそれぞれ用意した。

【0036】これらの各ウエハに対して、Ni汚染を施し、 1000°C の回復熱処理を実施し、発生ライフタイム（Generation Lifetime）の回復をモニタした。Niの汚染は、 NH_4OH と H_2O_2 の混合液に NiCl を滴下し、約 60°C に温めた後、各ウエハをこの液中に約1時間浸し、数秒間水洗いした後、回転乾燥機にて乾燥させて行った。この時のNiのシリコン単結晶ウエハ表面への汚染量は、 $5 \sim 6 \times 10^{12} \text{atoms/cm}^2$ （ICP-MS）であった。

【0037】これらのNi汚染各ウエハに対して、 1000°C （アルゴン雰囲気中）で50分から9時間までの熱処理を行い、その後、各シリコン単結晶ウエハの表面上に 45nm の酸化膜を形成し、 400nm 厚さのアルミ電極（ 3.14mm^2 ）を形成した（MOS構造）。これらのMOS構造に対して、C-t特性を測るため、 5V のバルス状電圧を加えた。この条件では、空乏層（無欠陥層）が約 $2.5 \mu\text{m}$ ほど伸びる。即ち、表面より $2.5 \mu\text{m}$ の領域の完全性（欠陥、重金属などが無い状態）を評価することができる。その結果を図5に示した。

【0038】図5より、通常のCZウエハである比較例品1では、熱処理をいくら加えても、発生ライフタイムの回復が視られないが、水素アニールした比較例品2のウエハでは、回復が認められ、更に窒素ドーブがなされ

たCZウエハに高温アニールを行った本発明品では更に強い回復が認められた。

【0039】

【発明の効果】本発明にかかるシリコン単結晶ウエハは、窒素等のドーパント不純物を特定濃度でドーピングして、結晶格子歪みが所定の範囲になるように構成したことにより、優れた重金属不純物ゲッタリング性能を有する。また、窒素とそれ以外のドーパントとを併せて夫々特定濃度でドーピングしたシリコン単結晶に、還元性ガス、または不活性ガス雰囲気下、特定温度で高温処理した本発明にかかるシリコン単結晶ウエハは、デバイスを形成する表層が、極めて清浄な表面を有する無欠陥層となり、他方、内部のバルクにはゲッタリングサイトが密に

分布する半導体製造用として極めて好適なシリコン単結晶ウエハとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、各種ドーパントの濃度とSiの結晶格子定数の関係を示した図である。

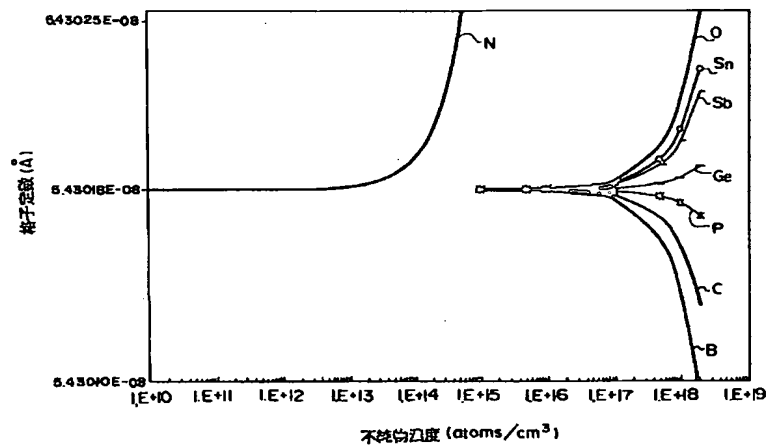
【図2】図2は、ドーパント元素の原子番号と共有結合半径との関係を示す図である。

【図3】図3は、各種ドーパントの濃度とSi結晶の格子歪みとの関係を示した図である。

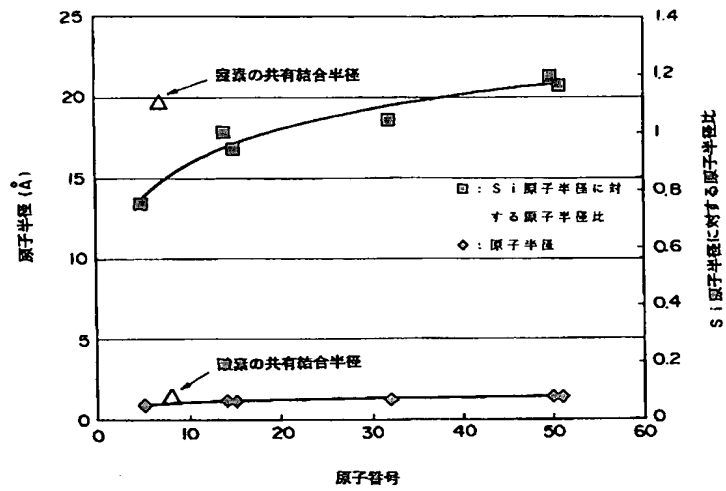
【図4】図4は、水素アニール後のウエハの深さ方向の格子歪み変化を示した図である。

【図5】図5は、Ni金属汚染した各種ウエハの発生ライフタイムの変化を示した図である。

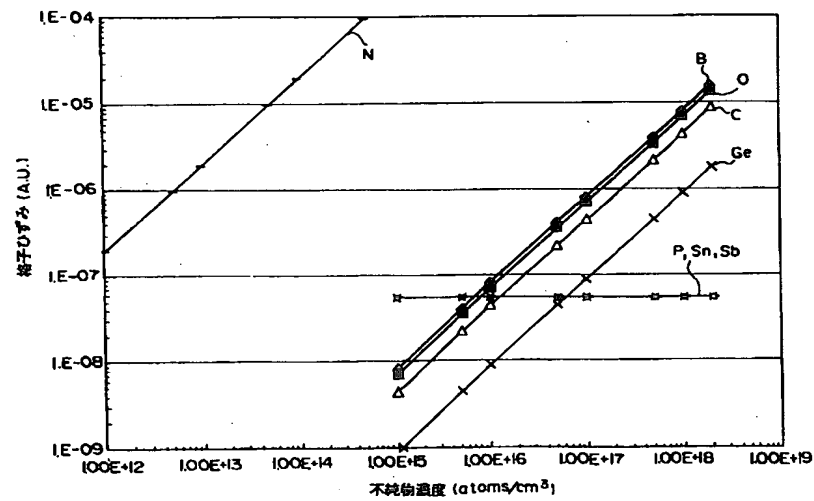
【図1】



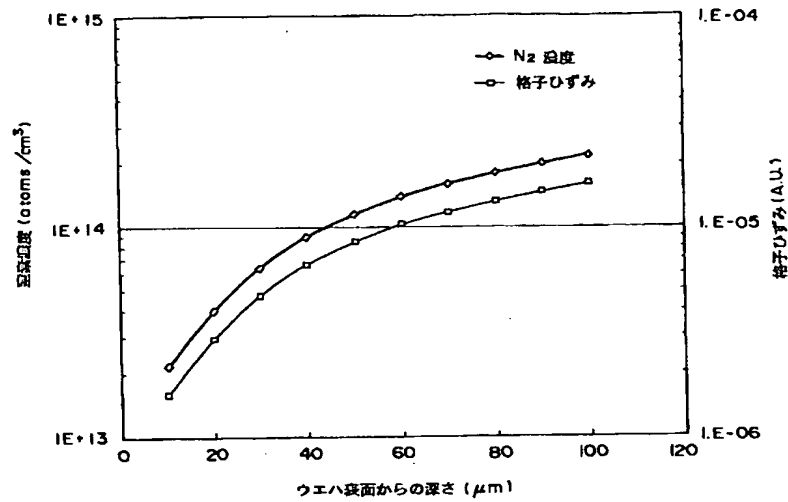
【図2】



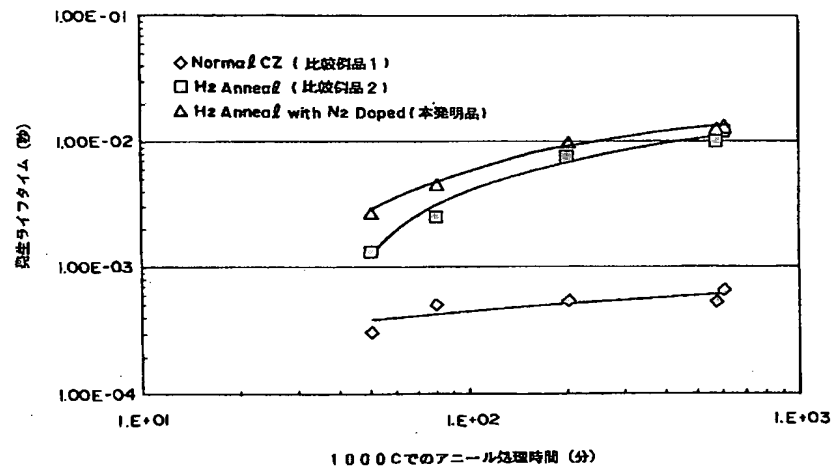
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 南 俊郎
新潟県北蒲原郡聖籠町東港6丁目861番5
号 新潟東芝セラミックス株式会社内

Fターム(参考) 4G077 AA02 AB01 BA04 CF10 EB01
FB03 FE05 FE11